


*See English Equivalent**US 5,486,637***HYDROSILYLATION METHOD USING UNSATURATED ALCOHOL AS
ACCELERATOR****Publication number:** JP8291181**Publication date:** 1996-11-05**Inventor:** HAWAADO MAABIN BANKU; GEIRII TOOMASU
DETSUKAA**Applicant:** DOW CORNING**Classification:****- international:** **C07F7/14; C07F7/00;** (IPC1-7): C07B61/00; C07F7/08;
B01J23/42; B01J31/22**- european:** C07F7/14**Application number:** JP19960095465 19960417**Priority number(s):** US19950425007 19950417**Also published as:** EP0738730 (A2)
US5486637 (A1)
EP0738730 (A3)
EP0738730 (B1)**Report a data error here**

Abstract not available for JP8291181

Abstract of corresponding document: **US5486637**

A hydrosilation process where a silicon hydride is reacted with an unsaturated reactant in the presence of a platinum catalyst and an accelerator selected from a group consisting of unsaturated secondary and tertiary alcohols and silylated unsaturated secondary and tertiary alcohols. The accelerators are especially useful for the hydrosilation of unsaturated reactants where the unsaturation is in the internal portion of the reactant's structure, for example, as in cyclopentene and cyclohexene. The accelerators are believed to be effective in the presence or absence of oxygen.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-291181

(43)公開日 平成8年(1996)11月5日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 7 F 7/08 | | | C 0 7 F 7/08 | B |
| B 0 1 J 23/42 | | | B 0 1 J 23/42 | X |
| 31/22 | | | 31/22 | X |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平8-95465 | (71)出願人 | 590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし) |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)4月17日 | (72)発明者 | ハワード マービン バンク アメリカ合衆国, ミシガン 48623, フリーランド, テンス ストリート 334 |
| (31)優先権主張番号 | 4 2 5 0 0 7 | (72)発明者 | ゲイリー トーマス デッカー アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, シャロン 3308 |
| (32)優先日 | 1995年4月17日 | (74)代理人 | 弁理士 石田 敬 (外3名) |
| (33)優先権主張国 | 米国 (US) | | |

(54)【発明の名称】 不飽和アルコールを促進剤とするヒドロシリル化法

(57)【要約】

【課題】 不飽和が反応物の構造の内部にある不飽和反応物のヒドロシリル化に殊に有効な方法を提供する。

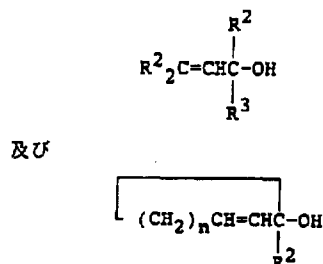
【解決手段】 白金触媒の存在下で、且つ不飽和の第二及び第三アルコール又はシリル化された不飽和の第二及び第三アルコールからなる群から選ばれた促進剤の存在下において、水素化ケイ素を不飽和反応物と接触させる。これらの促進剤は、酸素の存在下あるいは不存在下で有効であると信じられる。

1

【特許請求の範囲】

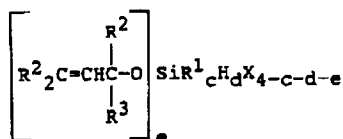
【請求項1】 (A) 式 R^1, H, SiX_{4-a-b} で表される水素化ケイ素（この式の各 R^1 は炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数4～12のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群より独立に選ばれ、各 X はハロゲン原子又は式 $-OR^1$ により表されるオルガノオキシ基（この式の R^1 は先に記載のとおりである）から独立に選ばれ、 $a=0\sim3$ 、 $b=1\sim3$ であり、そして $a+b=1\sim4$ である）と、(B) (i) 置換された及び不置換の不飽和有機化合物、(ii) 置換された又は不置換の不飽和有機置換基を含むケイ素化合物、並びに (iii) (i) と (ii) の混合物からなる群より選ばれた不飽和反応物を、白金化合物又は白金錯体から選ばれた白金触媒と、下記の式

【化1】

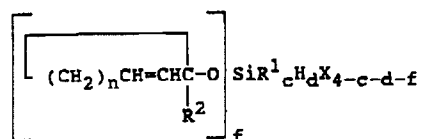


で表される不飽和の第二及び第三アルコール、並びに下記の式

【化2】



及び



で表されるシリル化された不飽和の第二及び第三アルコールから選ばれた促進剤（これらの促進剤の式中の各 R^2 は水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基から独立に選ばれ、各 R^3 は炭素原子数1～6のアルキル基から独立に選ばれ、 $c=0\sim3$ 、 $d=0\sim3$ 、 $c+d=0\sim3$ 、 $e=1\sim4$ 、 $f=1\sim4$ 、そして $n=0\sim10$ である）との存在下で接触させることを含むヒドロシリル化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素化ケイ素を白金触媒の存在下で不飽和の反応物と接触させ、且つ不飽和の第二及び第三アルコール又はシリル化された不飽和

2

の第二及び第三アルコールから選ばれた促進剤と接触させるヒドロシリル化法である。これらの促進剤は、不飽和が例えばシクロペンテンやシクロヘキセンにおけるように反応物の構造の内部にある不飽和反応物のヒドロシリル化にとって殊に有効である。これらの促進剤は酸素の存在下あるいは不存在下で有効であると信じられる。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 当該技術分野においては、水素化ケイ素を含有する化合物を触媒の存在下で不飽和有機化合物と反応させることで有機ケイ素化合物を製造することが知られている。この反応は典型的に、ヒドロシリル化反応と称される。典型的に、触媒は担体上の金属白金、一般には溶媒中の、白金化合物、又は白金錯体である。

【0003】 この従来技術の代表的なものは、米国特許第2823218号明細書及び同第3220972号明細書である。

【0004】 ヒドロシリル化反応にとっての主要な問題の一つは、反応の完了前に触媒が失活することである。

触媒の再活性化のための一つの方法は、反応混合物を酸素にさらすことであった。例えば、米国特許第4578497号明細書にはアルキルシランをヒドロシリル化するのに使用するため酸素化された白金含有触媒を使用することが開示されている。同じように、米国特許第5359111号明細書には反応混合物中の酸素の溶液濃度を存在している白金の濃度に呼応して調節することによって制御する方法が記載されている。

【0005】 失活のほかに、当該技術のヒドロシリル化法は有機分子中の内部の不飽和結合をヒドロシリル化するのに特に有効なわけではない。また、米国特許第5424470号明細書の特許請求の範囲（クレーム）にはヒドロシリル化反応のための促進剤として不飽和ケトンを使用することが記載されている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の発明者らは、不飽和の第二及び第三アルコール又はシリル化された不飽和の第二及び第三アルコールが白金に触媒されるヒドロシリル化法のための促進剤として働くことを思いもよらぬことに見いだした。これらの促進剤は、酸素の存在下あるいは不存在下において当該方法の収率を向上させ、そしてこれらの促進剤は有機分子の内部の不飽和結合のヒドロシリル化を促進するのに特に有効である。

【0007】 本発明は、水素化ケイ素を白金触媒の存在下で不飽和反応物と接触させ、且つ促進剤と接触させるヒドロシリル化法である。このヒドロシリル化法は、

(A) 式 R^1, H, SiX_{4-a-b} 、(1) で表される水素化ケイ素（この式の各 R^1 は炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数4～12のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群より独立に選ばれ、各 X はハロゲン原子又は式 $-OR^1$ により表されるオルガノオキシ基

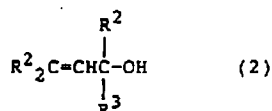
3

4

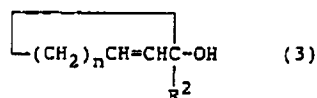
(この式の R^1 は先に記載のとおりである)から独立に選ばれ、 $a=0\sim3$ 、 $b=1\sim3$ であり、そして $a+b=1\sim4$ である)と、(B) (i) 置換された及び不置換の不飽和有機化合物、(ii) 置換された又は不置換の不飽和有機置換基を含むケイ素化合物、及び (iii) (i) と (ii) の混合物からなる群より選ばれた不飽和反応物を、白金化合物又は白金錯体から選ばれた白金触媒と、下記の式

【0008】

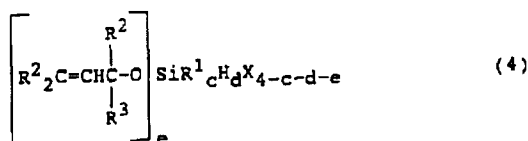
【化3】



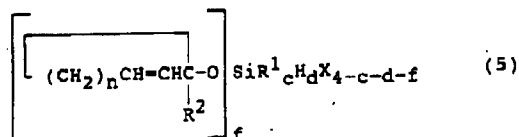
及び



*



及び



【0011】で表されるシリル化された不飽和の第二及び第三アルコールから選ばれた促進剤との存在下で接触させることを含む。これらの式中の各 R^2 は水素原子又は炭素原子数1~6のアルキル基から独立に選ばれ、各 R^3 は炭素原子数1~6のアルキル基から独立に選ばれ、 $c=0\sim3$ 、 $d=0\sim3$ 、 $c+d=0\sim3$ 、 $e=1\sim4$ 、 $f=1\sim4$ 、そして $n=0\sim10$ である。

【0012】水素化ケイ素を不飽和反応物と接触させるのは、ヒドロシリル化法を実施するための標準タイプの反応器において行われる。これらの反応物の接触とその後の反応は、連続反応として、半連続反応として、あるいはパッチ反応として行うことができる。

【0013】本発明の方法において有効な水素化ケイ素は式(1)で表され、この式の各 R^1 は炭素原子数が1~20のアルキル基、炭素原子数が4~12のシクロアルキル基、及びアリール基からなる群より独立に選ばれ、 $a=0\sim3$ 、 $b=1\sim3$ 、そして $a+b=1\sim4$ である。

【0014】式(1)において、各 R^1 は炭素原子数1~6のアルキル基からなる群から独立に選ばれるのが好ましい。もっと一層好ましいのは、各 R^1 がメチル基で

30 ある場合である。

【0015】式(1)において、各Xはハロゲン原子、又は式 $-OR^1$ (ここでの R^1 は先に定義されたとおりである)により表されるオルガノオキシ基から独立に選ばれる。好ましいのは、Xが塩素である場合である。

【0016】本発明の方法において有用である、式(1)により表される水素化ケイ素の例には、トリメチルシラン、ジメチルシラン、トリエチルシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、シクロペンチルジクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、及びメチルメトキシクロロシランが含まれる。好ましい式(1)の水素化ケイ素は、メチルジクロロシラン又はジクロロシランから選ばれる。

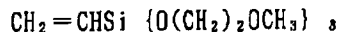
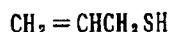
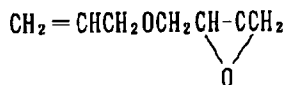
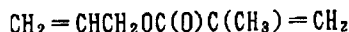
【0017】水素化ケイ素を、(i) 置換された及び不置換の不飽和有機化合物、(ii) 置換された又は不置換の不飽和有機置換基を含むケイ素化合物、及び (iii) (i) と (ii) の混合物からなる群より選ばれた不飽和反応物と接触させる。本発明について言えば、
50 「不飽和」とは化合物が少なくとも一つの炭素-炭素二

重結合を含むことを意味する。

【0018】本発明の方法において有効な不飽和反応物の具体的な例には、炭素原子数が少なくとも4である不置換のシクロアルケン化合物、炭素原子数が少なくとも4である置換されたシクロアルケン化合物、炭素原子数が2〜30である線状アルケン化合物、炭素原子数が4〜30である枝分かれしたアルケン化合物、及び上記の化合物のうちのいずれかの2種以上のものの混合物が含まれる。

【0019】本発明の方法において有効な置換されたシクロアルケン化合物及び不置換のシクロアルケン化合物は、環中に1又は2以上の不飽和炭素-炭素結合を含むものである。不置換のシクロアルケン化合物は、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン及び1, 3, 5-シクロヘプタトリエンである。置換された不飽和化合物には、例えば、3-メチルシクロペンテン、3-クロロシクロブテン、4-フェニルシクロヘキセン及び3-メチルシクロペンタジエンが含まれる。好ましいシクロアルケン化合物はシクロヘキセンとシクロペンテンであり、シクロヘキセンが最も好ましい。

【0020】本発明の方法において有用なこのほかの不飽和有機化合物は、線状の及び枝分かれしたアルケニル化合物であり、それらには、例えば、末端に不飽和のある化合物、例として1-ヘキセン及び1, 5-ヘキサジエンの如きものや、内部に不飽和のある化合物、例としてtrans-2-ヘキセンのようなものや、アリール含有不飽和化合物、例としてスチレン又はα-メチルス*



【0026】不飽和有機化合物は、例えば式 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_g)_h\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-h-i}$ 及び $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_g)_h\text{R}^1\text{SiCl}_{4-h-i}$ で表される、置換された及び不置換の有機置換基を含むケイ素化合物である。上記の式中の R^1 は先に記載されたとおりであり、 $g=0\sim12$ 、 $h=1\sim3$ 、 $i=0\sim3$ 、そして $h+i=1\sim4$ である。

【0027】水素化ケイ素と不飽和反応物との接触の前に、当該不飽和反応物を処理あるいは精製することが好

*チレンのようなものが含まれる。

【0021】不飽和反応物は、ハロゲンや、酸、無水物、アルコール、エステル及びエーテルの形態での酸素や、窒素を含むこともできる。本発明の方法では、上記の不飽和有機化合物のうちの2種以上を使用することもできる。

【0022】ハロゲンを含む不飽和有機化合物には、例えば、塩化ビニル、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、塩化メタリル、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロブレン、塩化ビニリデン及びジクロロスチレンが含まれる。

【0023】酸素を含む適当な不飽和有機化合物には、例えば、アリルエーテル及びビニルエーテルのようなエーテル類や、アリルアルコール（ビニルカルピノール）、メチルビニルカルピノール及びエチルジメチルカルピノールのようなアルコール類や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、オレイン酸、ソルビン酸及びリノレン酸の如き酸類や、酢酸ビニル、酢酸アリル、酢酸ブテニル、ステアリン酸アリル、アクリル酸メチル、クロトン酸エチル、コハク酸ジアリル及びフタル酸ジアリルといったようなエステル類が含まれる。適当な窒素含有不飽和有機化合物には、例えば、インジゴ、インドール、アクリロニトリル及びシアニ化アリルが含まれる。

【0024】不飽和有機化合物の定義に具体的に含まれるのは、下記のような有機官能性部分により置換されたものである。

【0025】

【化5】

ましいかもしれない。有効な方法は、不飽和の有機化合物を処理あるいは精製するために当該技術分野において知られているものであって、それらには蒸留と、例えば活性アルミナ又はモレキュラーシーブといったような吸着剤での処理が含まれる。

【0028】本発明の方法において使用される水素化ケイ素と不飽和反応物の相対的な量は、広い範囲内で変えることができる。ケイ素に結合した水素原子当たりにつき一つの不飽和炭素-炭素結合が化学量論的であるが、本発

明の方法を化学量論的条件下で実施する必要はない。一般には、本発明の方法は化学量論的に過剰の水素化ケイ素を用いて実施されるのが好ましい。好ましいのは、本発明の方法を0.1～10%化学量論的に過剰の水素化ケイ素を用いて実施する場合である。とは言え、安全上の理由から、例えば水素化ケイ素がジクロロシランである場合には、過剰の不飽和反応物を用いて本発明の方法を実施するのが好ましいことがある。

【0029】水素化ケイ素と不飽和反応物とは、白金化合物又は白金錯体から選ばれた白金触媒の存在下で接

触させられる。水素化ケイ素と不飽和有機化合物の不飽和の炭素-炭素結合との反応をもたらす任意の白金含有物質が、本発明において有効である。有効な白金触媒の例は、米国特許第4578497号、同第3220972号及び同第2823218号各明細書に記載されている。

【0030】白金触媒は、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、Karstedt触媒（すなわち塩化白金酸とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）白金（II）、cis-ジクロロビス（アセトニトリル）白金（II）、ジカルボニルジクロロ白金（II）、塩化白金及び酸化白金でよい。

【0031】好ましい白金触媒は、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、及び塩化白金酸又は二塩化白金とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和された錯体のような白金-ビニルシロキサン錯体から選ばれる。

【0032】一般に、不飽和反応物によってプロセスに加えられた不飽和炭素-炭素結合10億モル当たり少なくとも1モルの白金を供給する濃度の白金触媒が、本発明の方法において有効である。不飽和反応物によって加えられた不飽和炭素-炭素結合1,000モル当たり1モル程度の白金を供給する高い濃度の白金触媒が有効であることがある。所望ならば、もっと高濃度の白金を使用してもよい。白金触媒の好ましい濃度は、不飽和炭素-炭素結合 1×10^6 モル当たり1～1000モルの白金を供給する濃度である。

【0033】白金触媒は、取り扱いを容易にするため、また典型的に必要とされる少量を測定するのを容易にするために、溶媒に溶解してもよい。適当な溶媒には、例えば、無極性炭化水素溶媒、例としてベンゼン、トルエン及びキシレンといったようなもの、あるいは極性溶媒、例としてアルコール類、ケトン類、グリコール類及びエステル類の如きものが含まれる。

【0034】本発明の方法は、式（2）と（3）で表される不飽和の第二及び第三アルコール、及び式（4）と（5）で表されるシリル化された不飽和の第二及び第三アルコールからなる群より選ばれた促進剤の存在下で実施される。これらの式において、各置換基 R^2 は水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基から独立に選ばれ

る。水素のほかに、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びヘキシル基でもよい。好ましいのは R^2 が水素原子又はメチル基から選ばれる場合である。式（2）と（4）において、各 R^3 は、 R^2 について説明したとおりの炭素原子数1～6のアルキル基から独立に選ばれる。好ましいのは R^3 がメチル基である場合である。式（4）と（5）においては、 R^1 はメチル基であるのが好ましい。

【0035】式（3）と（5）において、nは0～10の値を有する。好ましいのはnが3の場合である。式（4）と（5）により表されるシリル化された不飽和の第二及び第三アルコールにおいて、cは0～3の値、dは0～3の値、そしてc+dは0～3の値を持つ。式（4）において、eは1～4の値を有する。好ましいのはeが1の値である場合である。式（5）において、fは0～4の値を持つ。好ましいのはfが1の値を持つ場合である。

【0036】式（4）と（5）において、各Xはハロゲン原子又は式 $-OR^1$ により表されるオルガノオキシ基から独立に選ばれ、ここでの R^1 は先に記載されたとおりである。好ましいのは、Xが塩素原子である場合である。

【0037】本発明の方法で使用するための好ましい促進剤は、2-メチル-3-ブテン-2-オール又はシリル化された2-メチル-3-ブテン-2-オール（すなわち2-トリメチルシロキシ-2-メチル-3-ブテン）から選ばれる。

【0038】有効濃度の促進剤が本発明の方法に加えられる、ここでの有効濃度は、水素化ケイ素と不飽和有機化合物との反応の開始を促進し、反応の速度を加速し、あるいは当該方法での触媒の反応性喪失を減少させる濃度である。促進剤の有用な有効濃度は一般に、不飽和反応物の重量の0.01～20重量%の範囲内にある。好ましいのは、促進剤が不飽和反応物の重量の0.1～10重量%である場合である。促進剤は、白金触媒とのプレミックスとしてプロセスに加えられ、あるいは別個に加えられる。

【0039】本発明の方法を実施する温度は、一般に、-10℃から220℃までの範囲内にある。15～170℃の温度で本発明の方法を実施するのが好ましい。本発明の方法のために最も好ましい温度は30～150℃の範囲内である。

【0040】

【実施例】

【例1】種々のアルコールを、白金触媒の存在下でそれらがメチルジクロロシランとシクロヘキセンとの反応を促進する能力について評価した。

【0041】アルゴンでバージしそしてガスシールした罐でストック混合物を調製した。このストック混合物は、13Xモレキュラーシーブで処理したシクロヘキセ

ン中に4モル%過剰のメチルジクロロシランを含んでいた。次に、1モルのシクロヘキセン当たり $3.7 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ モルの白金を、白金-ジビニルシロキサン錯体としてストック混合物に加えた。次いで、この触媒入りストック溶液のアリコートを実アルゴンバージしたガラス管に移した。これらのガラス管には、表1に示したアルコールがガラス管に加えた全シクロヘキセン当たり1重量%というアルコール濃度で入っていた。これらの管を実アルゴンバージ下でヒートシールし、そして80℃で3時間加熱した。その後、管を冷却し、内容物を熟*10

表 1

白金に触媒される MeHSiCl_2 のシクロヘキセンへの付加のための促進剤としてのアルコール

| アルコールの種類 | $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiCl}_2$ 面積% |
|-----------------------------|---|
| なし | 37.6 (7) |
| 2-メチル-3-ブテン-2-オール | 93.5 (1) |
| シリル化した 2-メチル-3-ブテン-2-オール | 58.4 (1) |
| アリルアルコール | 5.9 (2) |
| trans-2-ヘキセン-1-オール | 6.3 (4) |
| ヘキシルアルコール | 5.5 (2) |

【0043】〔例2〕各種の不飽和アルコールが白金触媒の存在下でジクロロシランとシクロペンテンとの反応を促進する能力を評価した。

【0044】アルゴンでバージしそしてガスシールした場で、シクロペンテン中に14.2重量%のジクロロシランを含むストック混合物を調製した。この混合物のアリコートをアルゴンバージしたガラス管に移した。これらのガラス管には、1モルのジクロロシラン当たり 7×10^{-4} モルの白金を供給する白金-ジビニルシロキサン錯体が入っていた。次いで、全質量を基にして2重量%を供給する不飽和アルコール又はシリル化された不飽和※

30

【0045】

※アルコールを管に加えた。これらの管を実アルゴンガスシール下でヒートシールし、そして120℃で1時間加熱した。その後、管を冷却し、内容物をGC-TCTにより分析した。この分析の結果は、シクロペンテンの面積を差し引いたGC-TCTトレース下でのシクロペンチルジクロロシラン(CpHSiCl_2)とジシクロペンチルジクロロシラン(Cp_2SiCl_2)の標準化された面積の割合として表2に報告されている。

【表2】

表 2

白金に触媒されるジクロロシランのシクロペンテンへの付加のための促進剤としての不飽和アルコール

| アルコールの種類 | CpHSiCl_2 面積% | Cp_2SiCl_2 面積% |
|-------------------------|------------------------|--------------------------------|
| なし | 56.9 | 0.0 |
| 2-メチル-3-ブテン-2-オール | 52.8 | 5.3 |
| 2-トリメチルシロキシ-2-メチル-3-ブテン | 81.9 | 0.0 |

【0046】〔例3〕2-シクロヘキセン-1-オールが白金触媒の存在下でメチルジクロロシランとシクロヘキセンとの反応を促進する能力を評価した。機械式攪拌機と冷却器を取り付けたアルゴンバージしたフラスコに、13Xモレキュラーシーブで処理したシクロヘキセン78gと、0.8gの2-シクロヘキセン-1-オールと、メチルジクロロシラン1モル当たり 1.4×10^{-4} モルの白金を供給する白金-ジビニルシロキサン錯

50

体を加えた。この混合物を実アルゴンバージ下で80℃に加熱し、次いで104gのメチルジクロロシランを2ml/minの速度で加えた。メチルジクロロシランを加える間に、発熱反応が起こって反応混合物の温度が98℃に上昇した。冷却してから、フラスコの内容物をGC-TCTで分析して、91.2面積%のシクロヘキシルメ

(7)

特開平8-291181

11

チルジクロロシランを含有していることが分かった。

12